(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



31 MAY 2005

. | 1886 | 1886 | 1886 | 1886 | 1886 | 1886 | 1886 | 1886 | 1886 | 1886 | 1886 | 1886 | 1886 | 1886 | 1886 | 1

(43) 国際公開日 2005 年4 月7 日 (07.04.2005)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2005/031784 A1

(51) 国際特許分類7: H01J 11/02, 9/227, C09K 11/08, 11/59

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/014415

(22) 国際出願日:

2004年9月24日(24.09.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-335269 2003 年9 月26 日 (26.09.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

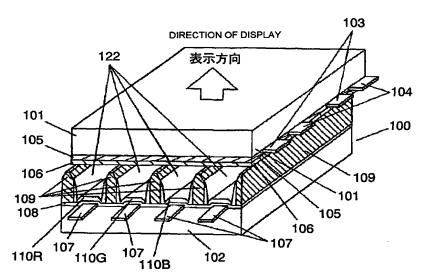
(72) 発明者; および

- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮前 雄一郎 (MIYAMAE, Yuichiro). 青木 正樹 (AOKI, Masaki). 杉本 和彦 (SUGIMOTO, Kazuhiko). 堀河 敬司 (HORIKAWA, Keiji). 日比野 純一 (HIBINO, Junichi). 田中 好紀 (TANAKA, Yoshiki). 瀬戸口 広志 (SETOGUCHI, Hiroshi).
- (74) 代理人: 岩橋 文雄, 外(IWAHASHI, Fumio et al.); 〒 5718501 大阪府門真市大字門真 1 O O 6 番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

/続葉有/

(54) Title: PLASMA DISPLAY AND METHOD FOR PRODUCING PHOSPHOR USED THEREIN

(54) 発明の名称: プラズマディスプレイ装置およびそれに用いる蛍光体の製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a plasma display wherein luminance, life and reliability of the PDP are improved by preventing deterioration of the phosphor layers. Also disclosed is a method for producing a phosphor used in such a plasma display. The plasma display comprises a plasma display panel wherein a plurality of discharge cells and phosphor layers (110R, 110G, 110B) of colors corresponding to the respective discharge cells are arranged and the phosphor layers (110R, 110G, 110B) emit light when excited by ultraviolet light. The green phosphor layer (110G) contains a green phosphor composed of Zn₂SiO₄:Mn, and the ratio of zinc (Zn) to silicon (Si) near the surface is set at the stoichiometric ratio of 2/1. The green phosphor is positively or zero charged.

(57) 要約: 蛍光体層の劣化防止を図り、PDPの輝度および寿命、信頼性の向上を実現したプラズマディスプレイ装置およびそれに用いる蛍光体の製造方法である。放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層(110R、110G、110B)が配設され、蛍光体層(110R、110G、110B)が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、緑色蛍光体層(110G)は $Zn_2SiO_4:Mn$ を有する緑色蛍光体を有し、その表面近傍の亜鉛

WO 2005/031784 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

明細書

プラズマディスプレイ装置およびそれに用いる蛍光体の製造方法

5 技術分野

本発明は紫外線により励起されて発光する蛍光体層を有するプラズマディスプレイ装置およびそれに用いる蛍光体の製造方法に関する。

背景技術

15

近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示 デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル(以下、「PDP」または 「パネル」という。)を用いたプラズマディスプレイ装置は、大型で薄型軽 量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

プラズマディスプレイ装置は、いわゆる3原色(赤、緑、青)を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、プラズマディスプレイ装置には3原色である赤(R)、緑(G)、青(B)の各色を発光する蛍光体層が設けられ、この蛍光体層を構成する蛍光体型は7DPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば、赤色を発光する $(YGd) BO_3: Eu^{3+}, Y_2O_3: Eu^{3+},$ 緑色を発光する $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ 、青色を発光する $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu^{2+}$ が知られている。 これらの 各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、 1000 C以上の高温で焼成 することにより固相反応されて作製されることが、例えば、蛍光体ハンドブック (P219, 225) オーム社 1991年)などに開示されている。

焼成により得られた蛍光体粒子を、軽く粉断(粒子同士が凝集している状

WO 2005/031784

10

15

20



態をほぐす程度で結晶を破断しない程度に粉砕)した後にふるいわけ(赤、緑の平均粒径: $2\mu m \sim 5\mu m$ 、青の平均粒径: $3\mu m \sim 10\mu m$)を行ってから使用している。蛍光体粒子を軽く粉砕、ふるいわけ(分級)する理由は以下の通りである。すなわち、PDPに蛍光体層を形成する場合において、各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法や、ペーストをノズルから吐出させて塗布するインキジェット法が用いられており、軽く粉砕した後に分級しないと蛍光体中に大きい凝集物が含まれるため、これらの蛍光体を用いてペーストを塗布した際に塗布むらやノズルの目づまりが発生するからである。したがって、軽く粉砕後分級した蛍光体は、粒子径が小さく、粒度分布が均一であるためよりきれいな塗布面が得られる。

 Zn_2SiO_4 : Mnからなる緑色蛍光体を製造する方法として、ZnOに対する SiO_2 の割合が、化学量論比($2ZnO/SiO_2$)よりも多い、1. $5ZnO/SiO_2$ の割合で配合し、空気中(一気圧)において1200℃~1300℃で焼成して作成している例が蛍光体ハンドブック(pp219~220 オーム社 1991年)に開示されている。そのため Zn_2SiO_4 : Mn結晶の表面は過剰な SiO_2 で覆われており、蛍光体表面は負に帯電している。

PDPにおいて、緑色蛍光体が負に大きく帯電すると放電特性の悪化することが、例えば、特開平 1 1 - 8 6 7 3 5 号公報や特開 2 0 0 1 - 2 3 6 8 9 3 号公報に開示されている。また負に帯電した緑色蛍光体のインキを用いて細いノズルから連続的に塗布するインキジェット塗布法で塗布する場合には、ノズルの目づまりや塗布むらの発生することが知られている。特に目づまりや塗布むらの原因はインキ中にあるエチルセルロースが、負に帯電した緑色蛍光体の表面に吸着しにくくなっているからと思われる。

25 また、蛍光体が負に帯電していると、放電中に発生するNeの+イオンや CH系の+イオン、あるいはHの+イオンが負に帯電している緑色蛍光体に イオン衝突を起こし蛍光体の輝度を劣化させるという課題もある。

一方、 Zn_2SiO_4 : Mnの表面の負帯電を正帯電にするため、正帯電の酸化物を積層コートする方法や、正帯電の緑色蛍光体を混合して見かけ上正帯電とする方法が考案されている。酸化物を積層コートすると輝度低下が起こるとともに、帯電状態の異なる2種類の蛍光体を塗布する時は目づまりや塗布むらが生じやすいという課題があった。また、 Zn_2SiO_4 : Mnを作成する時に、あらかじめZnOと SiO_2 の比を2対1以上(Zn/Siの元素比で2/1以上)で配合し、蛍光体を1気圧の空気中あるいは窒素中で1200~1300℃で焼成する際にZnOの蒸気圧が SiO_2 の蒸気圧より高いことを利用して、ZnOを焼成中に先に飛散(昇華)させる方法もある。しかしながら、このような場合でも結晶の表面近傍はどうしても SiO_2 がリッチになり負に帯電してしまうと言う課題がある。

本発明はこのような課題に鑑みなされたもので、蛍光体層の劣化防止を図り、PDPの輝度および寿命、信頼性の向上を実現することを目的とする。

発明の開示

5

10

15

20

この目的を達成するために、本発明のプラズマディスプレイ装置は、放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、蛍光体層が紫外線により励起されて発光する PDPを備えたプラズマディスプレイ装置であって、蛍光体層は Z n_2 S i O_4 : M n を有する緑色蛍光体層を有し、Z n_2 S i O_4 : M n よりなる緑色蛍光体は、その表面近傍の亜鉛(Z n)と珪素(S i)の元素比が化学量論比で 2 i i i であることを特徴としている。

このような構成によれば、緑色蛍光体の帯電状態を0または+にした蛍光 25 体粒子とすることができ、蛍光体層の塗布状態を均一に形成することができ るとともに、蛍光体輝度劣化を防止し、あわせてPDPの輝度および寿命、 信頼性の向上を実現することができる。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いるP 5 DPの前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図である。

図2は同PDPの画像表示領域の構造を示す斜視図である。

図3は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置のブロック図である。

図4は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いるP 10 DPの画像表示領域の構造を示す断面図である。

図5は同PDPの蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、Zn₂SiO₄: Mnよりなる緑色蛍光体の表面近傍の亜鉛(Zn)と珪素(Si)の元素比を化学量論比である2/1とする。また、Zn₂SiO₄: Mnよりなる緑色 蛍光体の表面近傍の亜鉛(Zn)と珪素(Si)の元素比を化学量論比として+または0に帯電させる。また、Zn₂SiO₄: Mnを作成する時、配合する ZnO、SiO₂ および付活剤MnO₂と共に混合後、これを600℃~900℃の空気中で仮焼し、次にこれを1気圧以上(0.105MPa以上)のN₂、N₂-O₂、Ar-O₂の少なくともひとつを含む雰囲気中で1000℃~1350℃で焼成してZn₂SiO₄: Mnを作成する。

20

である。

がSiO2で覆われている状態になっている。また、表面がSiO2で覆われないように化学量論比で作成しても、1000 C以上で焼成するとZnOの蒸気圧がSiO2の蒸気圧より高いため表面近傍のZnOが早く飛散(昇華)し、蛍光体表面は結果的にSiO2が多くなる。ZnOが飛散(昇華)しないように、1000 C以下で焼成すると、Zn/Siの比が2/100 Zn2Si O4: Mnは合成されるが、結晶化度が低いため高輝度の蛍光体が得られない。本発明は、配合するZnO とSiO2の元素比を化学量論比(ZnO Zn2S i C表明は、配合するZnO CとSiO2の元素比を化学量論比(ZnO Zn2S ZnO CとSiO2の元素比を化学量論比(ZnO Zn2S ZnO CをSiO2の元素比を化学量論比(ZnO Zn2S ZnO Zn2S Zn2S

中で焼成することで、 ZnOの飛散 (昇華) を防ぎ上記課題を解決するもの

まず、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

蛍光体本体の製造方法としては、酸化物や炭酸化物原料およびフラックス を用いた固相焼結法や、有機金属塩や硝酸塩を用いこれらを水溶液中で加水 分解したり、アルカリ等を加えて沈殿させる共沈法を用いて蛍光体の前駆体 を作成し、次にこれを熱処理して仮焼粉体を作成する液相法や、蛍光体原料 が入った水溶液を加熱された炉中に噴霧して作成する液体噴霧法等がある。

本発明は、これらいずれの方法で作成した蛍光体の前駆体や仮焼粉体を用いても、1気圧以上1500気圧以下(0.105 M P a ~ 152 M P a)の N_2 、 N_2 $\sim O_2$ 、A r $\sim O_2$ の少なくともひとつを含む雰囲気ガス中で焼成することによって、得られたZ n_2 S i O_4 : M n の緑色蛍光体を用いると放電特性の改良およびノズルの目づまりを改善することができるものである。

まず、固相反応によりZ n_2 S i O_4 : M n を作成する方法について述べる。 25 原料として、Z n O、S i O_2 、M n C O_3 等の炭酸化物や酸化物を、まず、 蛍光体母材の組成((Z $n_{1-x}M$ $n_x)_2$ S i O_4] のモル比に配合して混合した後、

20

600℃~900℃で 2時間仮焼成する。その後、軽く粉砕及びふるい分けを行い、圧力が1気圧以上1500気圧以下(0.102 M P a \sim 153 M P a) の N_2 雰囲気中、 N_2 - O_2 雰囲気中、A r $-O_2$ 雰囲気中等で1000℃ \sim 1350℃で本焼成して緑色蛍光体とする。

また、水溶液から蛍光体を作成する液相法の場合には、蛍光体を構成する元素(Z n、S i、M n)を含有する有機金属塩(例えばアルコキシド、やアセチルアセトン)あるいは硝酸塩を、あらかじめZ n $_2$ S i O_4 : M n における化学量論比である Z n $_2$ S i が 2. 0 $_2$ 1 になる組成で水に溶解する。その後、加水分解して水和物の共沈物を作成し、空気中 6 0 0 \mathbb{C} \mathbb{C} 9 0 0 \mathbb{C} で仮焼成する。その後、圧力が 1 気圧以上 1 5 0 0 気圧以下(1 5 3 M P a以下)、より好ましくは 0 . 1 0 5 M P a \mathbb{C} 1 5 0 M P a \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C} 、Ar \mathbb{C} \mathbb{C} の少なくともひとつを含む雰囲気中で 1 0 0 0 \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C} で \mathbb{C} 時間 \mathbb{C} 1 0 時間本焼成 \mathbb{C} し、これを分級して緑色蛍光体とする。

焼成時に圧力を1気圧以上1500気圧以下、より好ましくは0.105 MPa \sim 150MPa にしたのは、0.105 MPa以下では、ZnOの飛散 (昇華) を抑えることができないためであり、150 MPa以下にしたのは製造コストがかかり 過ぎるからである。

25 次に、本発明のプラズマディスプレイ装置に用いる各色蛍光体について述べる。緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、前述の製造方

10

20

25

•

法で製造した〔($Z_{n_1-x}M_{n_x}$) $_2S_iO_4$ 〕を母体とし、x の値が、 $0.01 \le x \le 0.2$ である緑色蛍光体が、輝度、および輝度劣化に優れているため好ましい。

青色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $Ba_{1-x}MgA1_{10}$ O_{17} : Eu_x 、もしくは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgA1_{10}O_{17}$: Eu_x で表される化合物を用いることができる。ここで、前記化合物におけるxの値は、 $0.03 \le x \le 0.20$ 、 $0.1 \le y \le 0.5$ であれば輝度が高く好ましい。

赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $Y_{2x}O_3$: Eu_x 、もしくは $(Y,Gd)_{1-x}BO_3$: Eu_x で表される化合物を用いることができる。赤色蛍光体の化合物におけるxの値は、0. 0 5 $\leq x \leq 0$. 2 0 であれば、

以下、本発明に係るプラズマディスプレイ装置の実施の形態について図面 を参照しながら説明する。

輝度および輝度劣化に優れており好ましい。

図1は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いるP 15 DPの前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図であり、図2は同PDPの 画像表示領域の構造を示す斜視図である。なお、図1においては表示電極群、 表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かりやすくす るため一部省略して図示している。

図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101(図示せず)と、背面ガラス基板102と、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104(N本目を示す場合はその数字を付す)と、M本のアドレス電極107群(M本目を示す場合はその数字を付す)と、斜線で示す気密シール層121とからなる。表示電極103、表示スキャン電極104、アドレス電極107による3電極構造の電極マトリックスを有しており、表示電極103および表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点に表示セルが形成されて画像表示領域123が形成されている。

10

15

20

25

このPDP100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の一つの主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105、MgO保護層106が配された前面パネルと、背面ガラス基板102の一つの主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109および蛍光体層110R、110G、110Bが配設された背面パネルとにより構成されている。前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスが封入された構成となっており、図3に示すPDP駆動装置150に接続されてプラズマディスプレイ装置を構成している。

図3に示すように、プラズマディスプレイ装置は、PDP100に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を有している。コントローラ152の制御に従い点灯させようとするセルに対応する表示スキャン電極104とアドレス電極107に放電電圧を印加してその間でアドレス放電を行い、その後表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯し、各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

次に、上述したPDP100について、その製造方法を図4および図5を参照しながら説明する。図4は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いるPDPの画像表示領域の構造を示す断面図である。図4において、前面パネルは、前面ガラス基板101上に、各N本の表示電極103および表示スキャン電極104(図2においては各2本のみ表示している。)を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上を誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層105の表面にMgO保護層106を形成することによって作製される。

表示電極103および表示スキャン電極104は、ITOからなる透明電

てもよい。

20

25

極と銀からなるバス電極とから構成される電極であり、バス電極用の銀ペーストはスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。 誘電体ガラス層 105 は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン 印刷で塗布した後、所定温度、所定時間(たとえば 560 で 20 分)焼成 5 することによって、所定の層の厚み(約 20μ m)となるように形成する。 上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えば、15 の 15 の 15

MgO保護層106は、酸化マグネシウム(MgO)から成るものであり、
15 例えばスパッタリング法やCVD法(化学蒸着法)によって層が所定の厚み
(約0.5μm)となるように形成される。

背面パネルは、背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後、焼成することによってM本のアドレス電極107が列設された状態に形成される。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストがスクリーン印刷法で塗布されて誘電体ガラス層108が形成され、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後焼成することによって隔壁109が形成される。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つのセル(単位発光領域)毎に区画される。また、隔壁109の間隙寸法Wは32インチ~50インチのHD-TVに合わせて130μm~240μm程度に規定される。

隔壁109と隔壁109の間の溝には、赤色(R)、青色(B)、および2

10

15

20

25

n/S i の元素比を 2. $1/1\sim 2$. 0/1 とし、 1 気圧以上(0. 1 0 2 M P a 以上)の N_2 、 N_2 $-O_2$ 、 A r $-O_2$ の少なくともひとつを含む雰囲気中で焼成した緑色(G)の各蛍光体粒子よりなる蛍光体層が形成されている。

蛍光体層110R、110G、110Bは蛍光体粒子と有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インキを塗布し、これを400 $\mathbb{C} \sim 590$ \mathbb{C} の温度で焼成して有機バンイダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110R、110G、110Bが形成される。

この蛍光体層110R、110G、110Bのアドレス電極107上における積層方向の厚みLは、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ8~25倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射した時の輝度(発光効率)を確保するために、蛍光体層は、放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収するために蛍光体粒子が最低でも8層、好ましくは20層程度積層された厚みを保持することが望ましい。それ以上の厚みとなれば蛍光体層の発光効率はほとんど飽和し、20層程度積層された厚みを超えると放電空間122の大きさを十分に確保できなくなるからである。

また、水熱合成法等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分 小さく、かつ球状であれば、球状でない粒子を使用する場合と比べ積層段数 が同じ場合であっても蛍光体層充填密度が高まるとともに蛍光体粒子の総表 面積が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表 面積が増加しさらに発光効率が高まる。

このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介挿させ、これを例えば450℃程度で10~20分間焼成して気密シール層121を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空(例えば、1.1×10⁻⁴Pa)

10

に排気した後、例えば、He-Xe系、Ne-Xe系の不活性ガスなどの放電ガスを所定の圧力で封入することによってPDP100が作製される。

ヘッダ230は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動される 15 ように構成されており、ヘッダ230を走査させるとともにノズル240から蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板10 2上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用 される蛍光体インキの粘度は25℃において、1500~50000センチ ポアズ (CP) の範囲に保たれている。

20 なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その 攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ230は、 インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、 金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものであ る。

25 また、 蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものでは なく、例えば、フォトリソ法、スクリーン印刷法、および蛍光体粒子を混合

10

15



させたフィルムを配設する方法など、種々の方法を利用することができる。 蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合されて、15 00~5000センチポアズ(CP)となるように調合され、必要に応じ て、界面活性剤、シリカ、分散剤(0.1~5wt%)等を添加してもよい。

12

この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(Y,Gd)_{i-x}BO_3$: Eu_x 、または $Y_{2x}O_3$: Eu_x で表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量xは、 $0.05 \le x \le 0.20$ の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

緑色蛍光体としては、1気圧以上(0.102MPa以上)の N_2 、 N_2 - O_2 、 $A_1 - O_2$ の少なくともひとつを含む雰囲気中で焼成した〔 $(Z_1 - X_1)$ の $X_2 - X_3$ が $X_3 - X_4$ で表される化合物が用いられる。〔 $(Z_1 - X_1)$ ないるの母体材料を構成する $Z_1 - X_2$ の一部が $X_1 - X_3$ を存むする $X_2 - X_4$ の電力を含む雰囲気中で焼成した〔 $(Z_1 - X_1)$ ない。 $Z_1 - X_2$ の電力を構成する $Z_1 - X_3$ の電力を表しい。 $Z_1 - X_4$ の電力を表しい。

青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}$: Eu_x 、または $Ba_{1-x-y}Sr_y$ 20 $MgAl_{10}O_{17}$: Eu_x で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}$: Eu_x 、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}$: Eu_x は、その母体材料を構成する $Ba_{1-x}O$ -部がEuあるいはSrに置換された化合物である。ここで、Ba元素に対するEu元素の置換量xおよびyは、 $0.03 \le x \le 0.20$ 、 $0.1 \le y \le 0.5$ の範囲となることが好ましい。

25 また、蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルロースや アクリル樹脂を用い (インキの $0.1wt\%\sim10wt\%$ を混合)、溶媒とし



ては、α-ターピネオール、プチルカービトールを用いることができる。なお、バインダとしてはPMAやPVAなどの高分子を、溶媒としてはジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

本実施の形態においては、蛍光体粒子には、固相反応法、水溶液法、噴霧 焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。これらの蛍光体粒 子の具体的な製造方法の一例について以下に述べる。

まず、水溶液法で作製する B $a_{1-x}M$ g A $1_{10}O_{17}$: E u x の青色蛍光体の作製方法について述べる。

混合液作製工程において、原料となる硝酸バリウムBa(NO3)、硝酸 10 マグネシウムMg(NO₃)x、硝酸アルミニウムAl(NO₃)x、硝酸ユーロ ピウムEu(NO₃),をモル比が $1-x:1:10:x(0.03 \le x \le 0.$ 25)となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作成する。 この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、 これらに非水溶媒(メタノール、エタノールなど)が含まれていても使用す 15 ることができる。次に、水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性 を持つものからなる容器に入れ、例えばオートクレーブなどの加圧しながら 加熱することができる装置を用いて、高圧容器中で所定温度(100~30 O ℃)、所定圧力 (0.2 M P a ~ 1 0 M P a) の下で水熱合成 (1 2 ~ 2 0 時間)を行う。次に、この粉体を還元雰囲気下(例えば水素を5%、窒素を 9 5 % 含む雰囲気)で、所定温度、所定時間(例えば、1 3 5 0 ℃で 2 時間) 20 焼成し、これを分級することにより所望の青色蛍光体Ba₁₋₁MgAl₁₁O₁₇: E u,を得ることができる。

水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は、形状が球状となり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものと比べて小さく、平均粒径 0.

25 $0.5 \mu m \sim 2.0 \mu m$ 程度に形成される。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光粒子の軸径比(短軸径/長軸径)が、例えば、0.9以上1.

0以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべて がこの範囲に入る必要はない。

また、前記水和混合物を金あるいは白金の容器に入れずに、この水和混合物をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によっても青色蛍光体を作成できる。

次に、固相反応法で製造する $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}$: Eu_x の青色蛍光体の作製方法について述べる。

原料として、水酸化パリウムBa(OH) $_2$ 、水酸化ストロンチウムSr(OH) $_2$ 、水酸化マグネシウムMg(OH) $_2$ 、水酸化アルミニウムA1(OH) $_3$ 、水酸化ユーロピウムEu(OH) $_2$ を必要に応じたモル比となるように秤量し、これらをフラックスとしてのA1F $_3$ と共に混合する。その後、所定温度(1300 $\mathbb{C}\sim$ 1400 \mathbb{C})で所定時間(12 \sim 20時間)の焼成を行うことによって、Mg、A1を4価のイオンで置換したBa $_{1-x-y}$ Sr $_y$ MgA1 $_{10}$ O $_{17}$:Eu $_x$ を得ることができる。本方法で得られる蛍光体粒子の平均粒径は、0.1 μ m \sim 3.0 μ m程度のものが得られる。次に、これを還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%の雰囲気で所定温度(1000 \mathbb{C} から1600 \mathbb{C})で所定時間(2時間)焼成後、空気分級機によって分級して蛍光体粉を作成する。

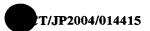
なお蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、B 20 a、Sr、Mg、Al、Eu、等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属 アルコキシド、やアセチルアセトン等を用いて蛍光体を作成することもできる。

次に、固相反応法で作製する($Zn_{1-x}Mn_x$) $_2SiO_4$ の緑色蛍光体について述べる。

まず、酸化亜鉛(Z n O)、酸化珪素(S i O $_2$)、酸化マンガンM n O を、 Z n とM n のモル比で1-x:x(0. 0 $1 \le x \le 0$. 2 0)となるように

10

15



混合し、次にZ n と S i の原子比をZ. O/I になるよう原料を必要に応じてフラックス(Z n F_2 、M n F_2)と共に混合する。、この混合物を、6 0 0 C ~ 9 0 0 C 2 時間仮焼成し、凝集物がほぐれる程度に軽く粉砕する。次にこれを 0. 1 0 5 M P a ~ 1 5 0 M P a の圧力の N_2 、 N_2 O_2 、A r O_2 0 少なくともひとつを含む雰囲気中で 1 0 0 0 C C C C で焼成して緑色蛍光体を作成する。

次に、緑色蛍光体を水溶液法で作成する場合について述べる。

まず、混合液作製工程において、原料として硝酸亜鉛Zn(NO_3) $_2$ 、硝酸マンガンMn(NO_3) $_2$ 、テトラエトキシシラン $\{Si(O\cdot C_2H_5)_4\}$ を用いる。まず硝酸亜鉛と硝酸マンガンのモル比を $1-x:x(0.01 \le x \le 0.20)$ となるように混合し、次にZn(NO_3)と $\{Si(O\cdot C_2H_5)_4\}$ の配合においてZnとSi0の元素比がZ0/1になるよう原料を混合し、これをイオン交換水に投入して混合液を作成する。

次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液(たとえばアンモニア水溶液)を滴下することにより水和物を形成させる。その後、この水和物を $600 \sim 900 \sim 00$ で仮焼成し、次にこの仮焼成物を $0.105 \rm MPa以上のN_2, N_2-O_2, Ar-O_2$ の少なくともひとつを含む雰囲気中で $1000 \sim 1350 \sim 1350 \sim 20$ 時間焼成を行って緑色の蛍光体とする。

次に、水溶液法で作製する赤色蛍光体の作成方法について説明する。

まず、(Y、Gd)_{1-x}BO₃: Eu_xの赤色蛍光体について述べる。混合液作製工程において、原料である硝酸イットリウムY₂(NO₃)₃と水硝酸ガドリミウムGd₂(NO₃)₃とホウ酸H₃BO₃と硝酸ユーロピウムEu₂(NO₃)₃とをモル比が1-x:2:x(0.05≤x≤0.20)(YとGdの比は65対35)となるように混合し、空気中で1200℃~1350℃で2時間25 熱処理後、分級して赤色蛍光体を得る。

また、 $Y_{2x}O_3$: Eu_xの赤色蛍光体の場合には、混合液作製工程において、

10

25

原料である硝酸イットリウム Y_2 (NO_3) $_2$ と硝酸ユーロピウムEu(NO_3) $_2$ をモル比が2-x:x($0.05 \le x \le 0.30$)となるようにイオン交換 水に溶解して混合液を作成する。次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液(例えば、アンモニア水溶液)を添加し、水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器中に入れ、例えばオートクレーブを用いて高圧容器中で温度 $100 \sim 300 \sim$ 、圧力 $0.2 \sim 10 \sim 10 \sim 300 \sim$ (場られた化合物の乾燥を行い、所望の $Y_{2x}O_3: Eu_x$ が得られる。次にこの蛍光体を空気中で $1300 \sim 1400 \sim 20 \sim 1400 \sim 20 \sim 300 \sim 3$

〔評価実験1〕

以下、本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記 実施の形態に基づく蛍光体を用いたサンプルを作製し、そのサンプルについ て性能評価実験を行った。

15 作製した各プラズマディスプレイ装置は、42インチの大きさを持ち(リプピッチ 150μ mのHD-TV仕様)誘電体ガラス層の厚みは 20μ m、MgO保護層の厚みは 0.5μ m、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は0.08mmとなるように作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%混合したガスで所定の放電ガス圧で封入されている。

プラズマディスプレイ装置として9 サンプル作製した。これらのサンプルにおいて緑色蛍光体は、圧力が0.105 M P a \sim 150 M P a の高い圧力中で作成した〔($2n_{1-x}$ M n_x) $_2$ S i O $_4$ 〕蛍光体を用いた。それぞれの合成条件を表1 に示す。これらのサンプルに用いた蛍光体の作成方法を表1 に示す。

【表 1 】

			•			1		
故		緑色蛍光体〔(Zn1	1-xMnx) 2S1O4)	固相法	赤色蛍光体 ((Y, Gd) _{1-x} BO ₃ :Eu _x)	(光存 303:Eux〕	育色蛍光体 (Ba _{1-x} MgA l ₁₀ O ₁₇ ; Eux)	育色蛍光体 A I 10017; Eux]
海中	Mnの量 x	仮焼温度 (C)	本焼成中の雰囲気と焼成温度	本焼成中の圧力 (MPa)	Euの量 x	製造方法	Mnの量 x	製造方法
-	x=0.02	空気中、600℃ 2時間	N2中 1200℃ 3時間	2.0	x = 0.1	固相反応法	x = 0.1	固相反応法
2	x=0.05	空気中、750℃ 2時間	N2-02中 1350℃ 3時間	150	x=0.2	ш	x = 0.2	ll l
က	x=0.1	空気中、850℃ 2時間	N ₂ 中 1150℃ 3時間	10	x=0.3	u	x=0.05	ш
4	x=0.2	空気中、900℃ 2時間	Ar-O2中· 1000七 10時間	0.105	x = 0.15	И	x = 0.1	æ
		緑色蛍光体〔(2 n 1	1-xMnx) 2S1O4)	液相法	赤色蛍光体 (Y _{1-x}) ₂ O ₃ :Eu _x]	(光体 E u x]	青色 [Ba _{1-x-y} Sr _y M(育色蛍光体 (Ba _{1-x-y} Sr _y MgAl ₁₀ O ₁₁ :Eu _x)
5	x = 0.01	空気中、700℃ 3時間	N2-02中 1300℃ 3時間	20	x = 0.01	水溶液法	x = 0.2 y = 0.1	水榕被洗
9	x=0.03	空気中、800℃ 3時間	Ar-O ₂ 中 1300℃ 10時間	u	x = 0.1	u u	x=0.3 y=0.3	u u
7	x=0.05	Н	N2-O2中 1300℃ 3時間	u	x = 0.15	n,	x = 0.4 y = 0.5	u
∞	x=0.1	"	. #	и	x = 0.2	固相反応法	x = 0.5 y = 0.3	и
တ	x=0.05	u	II	и	ll	и	x = 0.15 $y = 0.5$	и
* 01	"	. "	"	1気圧 (0.101MPa)	и	u	п	u

智约 郑启 1 0 以 比較 原

T/JP2004/014415

5

10

20

ものである。

サンプル $1\sim4$ は、固相反応法で作成した〔($Z_{n_{1-x}}M_{n_x}$) $_2S_iO_4$ 〕緑色 蛍光体を、赤色蛍光体には(Y、 G_d) $_{1-x}BO_3$: E_{u_x} を、青色蛍光体には($B_{a_{1-x}}M_gA_1_{10}O_{17}$: E_{u_x})をそれぞれ用いた組み合わせのものであり、蛍光体の合成の方法、発光中心となる M_n 、 E_u の置換比率、すなわち Z_n 元素に対する M_n の置換比率、およびY、 B_a 元素に対する E_u の置換比率および、緑色の場合、本焼成時の圧力を表1のように変化させたものである。サンプル $5\sim9$ は、赤色蛍光体に($Y_{2x}O_3$: E_{u_x})、液相法で作成した緑色蛍光体〔($Z_{n_{1-x}}M_{n_x}$) $_2S_iO_4$ 〕、青色蛍光体に($B_{a_{1-x-y}}S_{r_y}M_gA_1$ 10 O_{17} : E_{u_x})を用いた組み合わせのものであり、上記と同様、蛍光体合成方法の条件および、緑色の場合、本焼成時の圧力を表1のように変化させた

18

また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表1に示す各蛍光体粒子を使用して蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作成した。

その時の蛍光体インキの粘度(25℃)について測定した結果は、いずれ 15 も粘度が1500CP~50000CPの範囲に保たれている。形成された 蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インキが塗布 されていた。

また、この時塗布に使用されたノズルの口径は 100μ mであり、蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、平均粒径 0.1μ m $\sim 3.0\mu$ m、最大粒径 8μ m以下の粒径のものが使用されている。

サンプル10は、従来例の圧力が1気圧(0.101MPa)の状態で作成された表面が負に帯電した緑色蛍光粒子を用いて緑色蛍光体層を形成した比較サンプルである。

(実験1)

25 作製されたサンプル1~9および比較サンプル10の緑色蛍光体について その帯電傾向を調べた。なお、測定は還元鉄紛に対する帯電量を調べるプロ



ーオフ法を用いた。

(実験2)

作成されたサンプル1~9および比較サンプル10について、XPS(X線光電子分光分析装置)を用いて表面近傍(約10nm)のZnとSiの元素比を測定した。

(実験3)

5

PDP製造工程後のPDPの全白時の輝度と、緑色および青色蛍光体層の輝度を輝度計を用いて測定した。

(実験4)

- 10 PDPを点灯した時の全面白表示時と緑色および青色表示時の輝度変化率の測定は、プラズマディスプレイ装置に電圧185V、周波数100kHzの放電維持パルスを1000時間連続して印加し、その前後におけるPDP輝度を測定し、そこから輝度劣化変化率(<[印加後の輝度-印加前の輝度]/印加前の輝度>*100)を求めた。
- 15 また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、1個所でもあればありとしている。

(実験5)

緑色蛍光体インキをイズル口径100μmのノズルを用いて100時間連続塗布した時のノズルの目づまりの有無を調べた。

20 これら実験 $1 \sim 5$ の緑色の輝度および輝度変化率についての結果およびノ ズルの目づまりの結果を表 2 に示す。

【表2】

		$\neg \tau$	1		$\neg \tau$		\neg	$\neg \top$	1			
ノズルの目づまり (200時間での) の有無		なし	"	ll l	ll l	u u	u	ll.	u u	"	巻り	
アドレス放電時の アドレスミスの有無		なり	II	u	И	"	u.	u	"	u .	&	
H z の 0 0 時間印加後の (%)	青色	-2.5	-2.3	-2.4	-2.2	-2.2	-2.5	-2.1	-2.2	-2.3	-5.1	
185V, 100kHzの 放電維持パルス1000時間印加後の パネルの輝度変化率(%)	緑色	-1.0	-1.3	6.0-	-1.1	-1.3	-1.4	-1.2	-1.5	-1.6	-28.3	
パネルの緑色の輝度	Cd/cm²	251.0	268.0	274.0	255.0	242.0	257.0	273.9	270.0	268.0	240.0	
蛍光体の	帯電傾向	+	+	0	0	+	+	+	+	+	1	
XPSによる緑色蛍光体の Zn/Si比と 蛍光体の帯電傾向	Zn/Si比	2.0/1	"	"	"	2.0/1	u	"	ll .	u	1.92/1	
菜山	#		2	က	4	5	9	2	8	6	*01	

< 試料番号 1 0 试比較例



表 2 に示すように比較サンプル 1 0 において、従来の製造法で作成した負に帯電した緑色蛍光体である(2 n_{1-x} M n_x) $_2$ S i O_4 を使用したサンプルでは、負に帯電しているため加速寿命における緑色、青色の輝度劣化率が大きい。特に 1 8 5 V、1 0 0 k H z、1 0 0 0 時間後の加速寿命テストで緑色表示の変化率が - 2 8 . 3 % である。これに対して本発明の緑色蛍光体表面の2 n / S i の比が化学量論比で、0 または正の帯電を有するサンプル 1 \sim 9 では、- 0 . 9 % \sim - 1 . 6 % と低い値になっている。また青色の輝度の変化が比較例では - 5 . 1 % の低下が見られるのに対し、サンプル 1 \sim 9 については青色の変化率がすべて - 2 . 1 % \sim - 2 . 5 % の値となっており、しかもアドレスミスや蛍光体塗布時のノズルの目づまりもない。

これは、負に帯電している緑色蛍光体である($Zn_{1-x}Mn_x$) $_2SiO_4$ を、0または正の帯電にすることにより、PDP放電空間中に存在するネオンイオン (Ne^+) や CH_x 系のイオン (CH_x^+) 等の正イオンの衝撃が受けにくくなったために、輝度劣化が少なくなったと考えられる。またアドレスミスがなくなったのは、緑色の帯電が、赤色、青色と同じ正の帯電になり、アドレス放電が均一化したためである。またノズルの目づまりがなくなった理由は、バインダ中のエチルセルロースが正帯電の緑色蛍光体には吸着しやすいため蛍光体インキの分散性が向上したためと考えられる。

20 産業上の利用可能性

5

10

15

25

以上述べてきたように、蛍光体層を構成する緑色蛍光体($Zn_{1-x}Mn_x$) $_2$ SiO_4 を $0.105MPa\sim150MPaのN_2$ 、 N_2 - O_2 、 $Ar-O_2$ の少なくともひとつを含む雰囲気中で焼成することによって、帯電状態を正(+) または0にし、蛍光体層の塗布状態の均一化および劣化防止を図り、あわせてPDPの輝度および寿命、信頼性の向上を実現することができ、プラズマディスプレイ装置の性能向上に有用となる。

請求の範囲

1. 放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は $Zn_2SiO_4:Mn$ を有する緑色蛍光体層を有し、前記 $Zn_2SiO_4:M$ nよりなる緑色蛍光体は、その表面近傍の亜鉛(Zn)と珪素(Si)の元素比が化学量論比の2/1であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

10

15

5

- 2. 放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は $Zn_2SiO_4:Mn$ を有する緑色蛍光体層を有し、前記 $Zn_2SiO_4:M$ nよりなる緑色蛍光体は、その表面近傍の亜鉛(Zn)と珪素(Si)の元素比が化学量論比であり、正帯電または0に帯電していることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。
- 3. 緑色蛍光体を構成する元素 [Zn、Si、Mn] を含む金属塩や硝酸塩 20 あるいは有機金属塩をZnに対するSiの元素比が2/1となるように配合 して前記塩と水とを混合して混合液を作成する工程と、前記混合液を乾燥し た後に空気中600~900~で焼成して仮焼成物を作製する仮焼工程と、 前記仮焼物を N_2 、 N_2 - O_2 または $Ar-O_2$ の少なくともひとつを含む雰囲 気中において0.105MPa以上150MPa以下の圧力で1000~ 25 1350~で焼成する焼成工程とを含むことを特徴とするプラズマディスプ

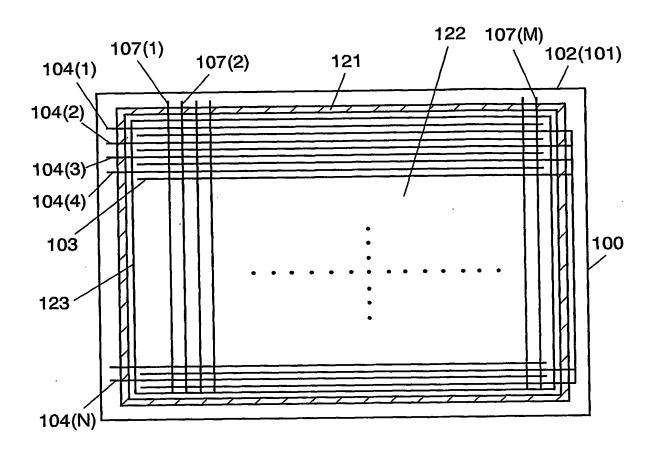


レイ装置用蛍光体の製造方法。

4. 緑色蛍光体を構成する元素 [Zn,Si,Mn] を含むこれらの酸化物や炭酸化物原料を混合する蛍光体原料混合工程と、前記混合原料を空気中 00% 00% 00% で焼成して仮焼成物を作製する仮焼工程と、前記仮焼物を N_2 、 N_2 - O_2 または $Ar-O_2$ の少なくともひとつを含む雰囲気中において0.105 MPa以上150 MPa以下の圧力で1000% 105 MPa以下の製造方法。

1/5

FIG. 1





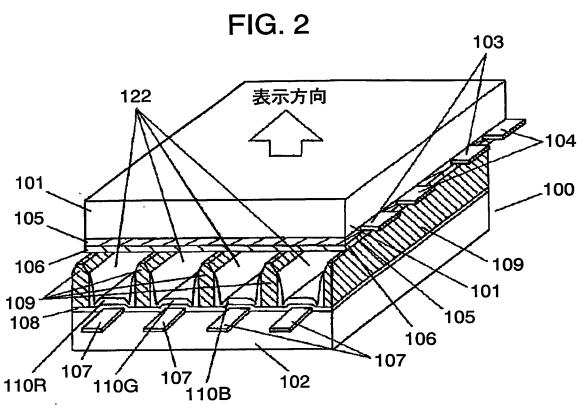
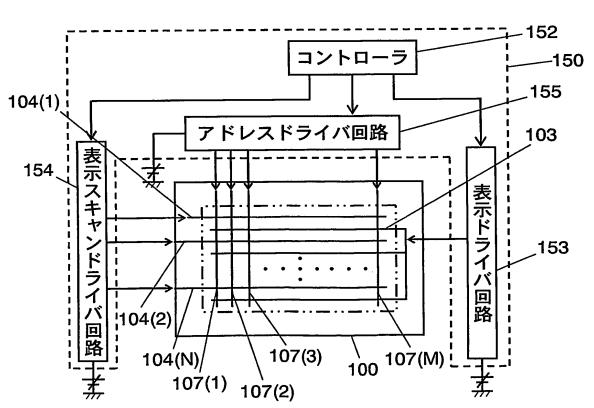
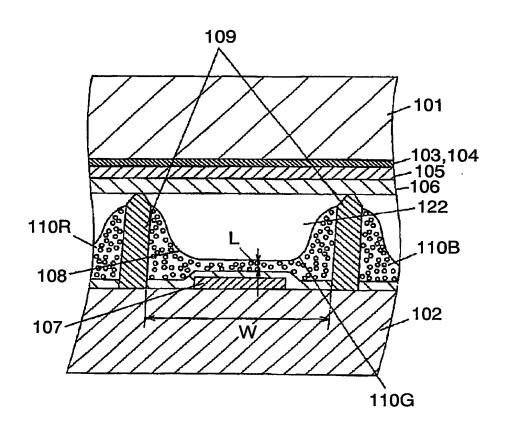


FIG. 3

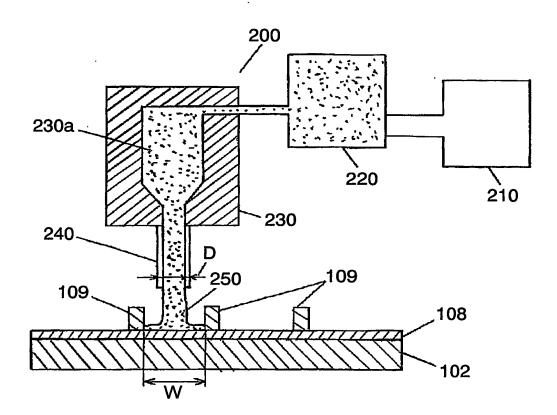


3/5

FIG. 4



4/5 FIG. 5



5/5

図面の参照符号の一覧表

- 100 PDP
- 101 前面ガラス基板
- 102 背面ガラス基板
- 103 表示電極
- 104 表示スキャン電極
- 105 誘電体ガラス層
- 106 MgO保護層
- 107 アドレス電極
- 108 誘電体ガラス層
- 109 隔壁
- 110R 蛍光体層(赤)
- 1 1 0 G 蛍光体層(緑)
- 110日 蛍光体層(青)
- 122 放電空間
- 150 PDP駆動装置
- 152 コントローラ
- 153 表示ドライバ回路
- 154 表示スキャンドライバ回路
- 155 アドレスドライバ回路
- 200 インキ塗布装置
- 210 サーバ
- 220 加圧ポンプ
- 230 ヘッダ
- 230a インキ室
- 240 ノズル

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/014415

A. CLASSIFIC Int.Cl ⁷	ATION OF SUBJECT MATTER H01J11/02, H01J9/227, C09K11/0	8, C09K11/59			
According to Inte	ernational Patent Classification (IPC) or to both national of	elassification and IPC			
B. FIELDS SE	ARCHED				
Int.Cl	nentation searched (classification system followed by clas H01J11/00-11/04, H01J17/00-17/	749, HUIJ9/227, CU9RII/			
Jitsuyo Kokai J:	itsuyo Shinan Koho 1971—2004 Jit	suyo Shinan Toroku Koho	1996-2004		
Electronic data t	pase consulted during the international search (name of da	ta base and, where practicable, search ter	rms used)		
C. DOCUMEN	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where app	ropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	JP 2003-183649 A (Matsushita Industrial Co., Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Full text; all drawings & WO 2003/054110 A1	Electric	1-4		
A	JP 2001-236893 A (Matsushita Industrial Co., Ltd.), 31 August, 2001 (31.08.01), Full text; all drawings & US 2001/0003410 A1	Electric	1-4		
A	<pre>JP 11-86735 A (Fujitsu Ltd.), 30 March, 1999 (30.03.99), Full text; all drawings (Family: none)</pre>		1-4		
× Further d	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	<u> </u>		
* Special cat "A" document to be of pa "E" earlier app	egories of cited documents: defining the general state of the art which is not considered rticular relevance lication or patent but published on or after the international	"T" later document published after the integrated date and not in conflict with the application the principle or theory underlying the is "Y" document of particular relevance: the same description of particular relevances are same as the same and the same are same as the same are same are same as the same are same are same are same as the same are same are same as the same are s	ation but cited to understand nvention cannot be		
filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the					
priority date claimed "&" document member of the same patent family					
Date of the act	ual completion of the international search cember, 2004 (28.12.04)	Date of mailing of the international sea 18 January, 2005 (rch report 18.01.05)		
Name and mai	ling address of the ISA/ ese Patent Office	Authorized officer			
Facsimile No.	210 (second sheet) (January 2004)	Telephone No.			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/014415

	DOOL OF THE COMMENTED TO BE BUILDING		04/014415
<u>` </u>	DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category*	JP 2001-234165 A (Nemoto & Co., Ltd.), 28 August, 2001 (28.08.01),	ant passages	1-4
,	Par. Nos. [0014] to [0016] (Family: none) JP 6-145659 A (Nichia Chemical Industrie	s.	1-4
A	Ltd.), 27 May, 1994 (27.05.94), Full text; all drawings (Family: none)		
A	JP 2-283791 A (GTE Products Corp.), 21 November, 1990 (21.11.90), Full text; all drawings & EP 0377123 A2 & US 4925703 A & US 4956202 A		1-4
A	JP 54-145386 A (Matsushita Electric Indu Co., Ltd.), 13 November, 1979 (13.11.79), Full text; all drawings (Family: none)	strial	1-4



A. 発明の属 Int.	する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Cl. 7 H01J11/02, H01J9/2	27, C09K11/08, C09K1	1/59
B. 調査を行 調査を行った場 Int.	fった分野 d小限資料(国際特許分類(IPC)) Cl. ⁷ H01J11/00-11/04, H C09K11/00-11/89		J 9/227,
日本国第 日本国公 日本国登 日本国第	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの E用新案公報 1922-1996年 法開実用新案公報 1971-2004年 経験実用新案公報 1994-2004年 E用新案登録公報 1996-2004年 ILた電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)	
	ると認められる文献		8874-7-44
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	きは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-183649 A 03.07.03,全文,全図 & 0 A1	(松下電器産業株式会社) 20	1-4
A	JP 2001-236893 A 01.08.31,全文,全図 & 10 A1		1-4
A	JP 11-86735 A (富士) 30,全文,全図 (ファミリーなし)		1-4
区 C欄の続	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファ ミリーに関する別	川紙を参照。
「A」特に関う も の際出い 以後には 「L」優先権に で 」「O」口頭に	のカテゴリー 連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 顔日前の出願または特許であるが、国際出願日 公表されたもの 主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 くは他の特別な理由を確立するために引用する 理由を付す) よる開示、使用、展示等に言及する文献 顔日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表出願と矛盾するものではなく、の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、の新規性又は進歩性がないと考 「Y」特に関連のある文献であって、上の文献との、当業者にとってよって進歩性がないと考えられ 「&」同一パテントファミリー文献	発明の原理又は理論 当該文献のみで発明 えられるもの 当該文献と他の1以 自明である組合せに
国際調査を完	了した日 28. 12. 2004	国際調査報告の発送日 18.1.	2005
日本	の名称及びあて先 国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 河原 英雄 電話番号 03-3581-1101	2G 8506 内線 3225

	国际開金報告 国际国際省 「日本日本日本日本日本日本日本日本日本日本日本日本日本日本日本日本日本日本日本	
C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-234165 A (根本特殊化学株式会社) 20 01.08.28,段落【0014】-【0016】 (ファミリー なし)	1-4
A	JP 6-145659 A (日亜化学株式会社) 1994.0 5.27,全文,全図 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2-283791 A (ジー・ティー・イー・プロダクツ・コーポレイション) 1990. 11. 21, 全文, 全図 & EP 0377123 A2 & US 4925703 A & US 4956202 A	1-4
A	JP 54-145386 A (松下電器産業株式会社) 197 9.11.13,全文,全図 (ファミリーなし)	1-4
		,
		, .
		·
		·